

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 9 月 29 日 (29.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/091393 A1(51) 国際特許分類⁷: H01L 35/34, C04B
38/06, H01L 35/22 // B22F 3/11, 5/10TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県
川口市本町 4-1-8 Saitama (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/005088

(72) 発明者; および

(22) 国際出願日: 2005 年 3 月 22 日 (22.03.2005)

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大瀧 倫卓
(OHTAKI, Michitaka) [JP/JP]; 〒8160811 福岡県春
日市春日公園 3-3 アーベイン春日公園 2-3 0 5
Fukuoka (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

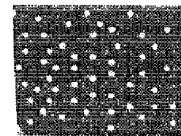
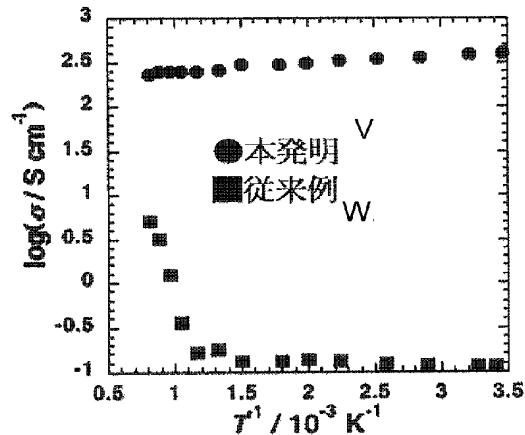
(26) 国際公開の言語: 日本語

(74) 代理人: 西 義之 (NISHI, Yoshiyuki); 〒2350036 神奈
川県横浜市磯子区中原 4-2 6-3 2-2 1 1 西特許
事務所 Kanagawa (JP).(30) 優先権データ:
特願2004-083713 2004 年 3 月 22 日 (22.03.2004) JP(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

[続葉有]

(54) Title: POROUS THERMOELECTRIC MATERIAL AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 多孔質熱電材料及びその製造方法

本発明^V従来例^W

V... INVENTION

W... PRIOR ART

(57) **Abstract:** A thermoelectric conversion material comprising a porous material, characterized in that continuous electrical conduction paths are provided through formation of voids as independent closed pores or independent closed air tubes in the interior of the material. For example, a porous thermoelectric material having such a structure that minute independent closed pores of $\leq 1 \mu\text{m}$ average pore diameter are dispersed can be produced through a process for fabrication of a thermoelectric material sintered wherein microparticles of $\leq 1 \mu\text{m}$ diameter as a pore formation material are mixed in a raw powder and wherein in sintering, after the advance of densification of solid part formed by sintering of the raw powder, the microparticles as a pore formation material are gasified through controlling of sintering atmosphere or sintering temperature.

(57) 要約: 多孔質材料で構成した熱電変換材料において、空孔を独立閉気孔又は独立閉気管として材料内部に形成することによって連続的な電気伝導経路を設けたことを特徴とする熱電変換材料。例えば、熱電材料の焼結体を作製する

[続葉有]

WO 2005/091393 A1



ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

に当たり、原料粉末に空孔形成材料として粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子を混合し、焼結する際に、焼結雰囲気や焼結温度の制御によって、原料粉末の焼結により形成される固体部分の緻密化が進行した後に、空孔形成材料の微粒子を気化させることにより、平均孔径が $1\mu\text{m}$ 以下の微細な独立閉気孔が分散した構造を有する多孔質熱電材料を製造する。

明 細 書

多孔質熱電材料及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、材料内部に連続的な電気伝導経路を確保しつつ独立閉気孔又は独立閉気管を形成することによって性能指数 Z を向上させた多孔質熱電材料及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 将来にわたるエネルギーの安定確保は人類社会の最大の課題である。熱電発電は、産業廃熱などの未利用エネルギーを電気エネルギーに変換し回収できる環境調和型の省エネルギー技術として注目を集めている。現在、熱電材料として実用化されている Bi_2Te_3 等はすべて非酸化物であり、それらを構成する重元素による環境汚染や素子の劣化、原料・精錬・製造・リサイクルにかかわるコストなどの問題は未解決である。酸化物系熱電材料は、耐酸化性・耐熱性・化学的安定性に優れ、製造が容易で低コストのプロセスも確立しており、広範囲に実用化可能であることから、その性能向上が注目されている。本発明者らは、 ZnO 系酸化物や NaCo_2O_4 系酸化物熱電材料を見出し、この材料に係わる発明を特許出願した(特許文献1、2)。

[0003] 従来、熱電材料の熱電性能指数を高める方法の一つとして材料を多孔質化させる方法が知られており、例えば、金属合金の粉末にアダマンタン又はアダマンタントリメチレンノルボルナン混合物を添加し、その後焼成して多孔質の熱電素子を製造する方法(特許文献3)、半導体材料内部にフォノンや電子との相互作用が顕著になる程度の大きさ及び間隔の多数の空孔を導入して多孔質化し、密度の低下に伴う熱伝導率の減少や熱電能の増加によって熱電変換性能指数を増加させた熱電変換材料(特許文献4)や仕事関数が 4eV 以下である無機化合物及び C 希土構造を有する Al_2O_3 型酸化物の少なくとも1種を含有する焼結体からなり、かつ、気孔率が $3\sim 90\%$ である熱電変換材料(特許文献5)、相対密度 $90\sim 98\%$ の焼結体で、焼結体内に平均径 $1\sim 5\mu\text{m}$ の気孔が分布している熱電変換素子(特許文献6)、結晶中に平均孔径 10nm 以下の微細孔を有する A_xCoO_3 (A は、アルカリ金属元素)を酸化雰囲気又は

大気中で熱処理することによって製造する方法(特許文献7)等が知られている。

- [0004] 特許文献1:特開平8-186293号公報
特許文献2:特開平12-068721号公報
特許文献3:特公平3-47751号公報
特許文献4:特許第2958451号公報
特許文献5:特開平11-97751号公報
特許文献6:特開2002-223013号公報
特許文献7:特開2003-229605号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0005] 固体の熱電現象を利用する熱電変換には、固体素子材料の導電率 σ 、ゼーベック係数 S 、熱伝導率 κ から $Z = S^2 \sigma / \kappa$ で表される性能指数 Z の値が高いことが必要である。従って、素子材料には高い σ と低い κ が要求されるが、材料の κ を低減するために用いられてきた従来技術、例えば、(1)材料の結晶格子点を重元素で部分置換する、(2)材料内部に微粒子を分散させる、(3)材料を多孔質化させる、などの手法では、 κ が低下すると同時に σ も低下してしまうため、熱電材料には適用できない。
- [0006] 前記の特許文献4(特許第2958451号公報)記載の材料の製法は単結晶基板などを陽極反応によりエッチングすることにより多孔質化するものであり、特許文献5(特開平11-97751号公報)記載の材料の製法は、原料粉末に有機バインダーを添加混合し、成形し、ついで焼結する方法で多孔質化するものである。
- [0007] しかし、このように、これまで知られている焼結による有機物の焼失や気化を利用する方法やエッチングなどによる多孔体製造技術では、外部に開口した開気孔が多数生成するため、固体部分の連続性は開気孔の空隙部分で切断される。このため、連続した電気伝導経路が確保できず、多孔質化の進行と共に導電率 σ も大幅に低下する。その結果、性能指数があがらない。また、特許文献5に記載される方法で製造される熱電材料は連続開気孔中の熱電子放出による電子ガス伝導に基づいているために真空中でしか所期の効果が得られない。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者は、半導体材料や酸化物材料などの多孔質材料を用いる熱電変換材料において、外部に開口し、あるいは相互に連結した気孔部を持たない多孔質材料で構成し、材料の内部に連続的な電気伝導経路を設けることによって、同じ素子材料を用いて導電率はほとんど変化せず、性能指数 Z を向上させることができることを見出した。
- [0009] すなわち、本発明は、多孔質材料で構成した熱電変換材料において、空孔を独立閉気孔又は独立閉気管として材料内部に形成することによって連続的な電気伝導経路を設けたことを特徴とする熱電変換材料、である。
- [0010] 図1に、本発明の熱電変換材料と従来の多孔性熱電材料の導電率 σ の温度依存性の相違の例と、構造の相違をグラフ及び模式図により示す。従来の多孔性熱電材料では、比較的大きな開気孔が連続するので、伝導電子の経路は寸断されることになる。本発明では、緻密なマトリックス内に微細な独立閉気孔又は閉気管が多数分散しているので、格子振動は散乱されても伝導電子は散乱されにくく、連続的な電気伝導経路が確保される。
- [0011] 材料の内部に連続的な電気伝導経路を確保するためには、空孔は、独立閉気孔又は独立閉気管である必要があり、従来の材料のように気孔の大きさが微細であっても外気につながる開気孔では本発明のような熱電特性は得られない。独立閉気孔又は独立閉気管の平均孔径又は直径は $1\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは 500nm 以下さらに好ましくは 200nm 以下である。また、最近接空孔間距離は $5\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは 500nm 以下、さらに好ましくは 200nm 以下である。また、空孔密度は $1 \times 10^{10}/\text{cm}^3$ 以上であることが好ましく、より好ましくは、 $1 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ 以上である。
- [0012] なお、平均孔径又は直径及び空孔間距離は、走査型電子顕微鏡(SEM)による研磨面の10,000倍の写真から $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ の範囲に存在する空孔の長径と短径を測定して得られる平均値、及び最近接した2個の空孔の中心間の距離を測定して得られる平均値に基づく。また、空孔密度は、上記方法により測定した空孔間距離の平均値に基づく。
- [0013] 閉気孔又は閉気管は材料の見かけ密度と真密度の差として、開気孔は嵩密度と見

かけ密度の差として観測される。また、開気孔の密度が大きい場合には、表面積の測定値が急激に大きくなるが、開気孔又は閉気管が少ない場合は、表面積はあまり増加しない。

[0014] さらに、本発明は、焼結体からなる熱電材料を作成するに当たり、原料粉末に空孔形成材料(void forming agent:VFA)として粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子又は直径 $1\mu\text{m}$ 以下の繊維状物質を混合し、これを焼結する際に、雰囲気を不活性気体、還元性気体、あるいは制御された酸化性気体とすることで、原料粉末の焼結により形成される固体部分の緻密化が進行した後に、空孔形成材料を除去することにより、連続した緻密なマトリックス中に空孔形成材料により排除されていた体積部分が相互に連結しない独立閉気孔又は独立閉気管を形成することを特徴とする上記の熱電変換材料を製造する方法、である。

[0015] また、本発明は、焼結体からなる熱電材料を作成するに当たり、原料粉末に空孔形成材料として粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子又は直径 $1\mu\text{m}$ 以下の繊維状物質を混合し、これを焼結する際に、空孔形成材料が気化、溶解、融解する温度よりも低い温度で焼結して、原料粉末の焼結により形成される固体部分の緻密化が進行した後に、空孔形成材料を除去することにより、連続した緻密なマトリックス中に空孔形成材料により排除されていた体積部分が相互に連結しない独立閉気孔又は独立閉気管を形成することを特徴とする上記の熱電変換材料を製造する方法、である。

[0016] 空孔形成材料は、気化、溶解、融解により除去することができる。好ましくは、固体部分の緻密化が進行した後に、空孔形成材料が気化する温度よりも高い温度で焼結して、空孔形成材料を気化させることにより除去する。

[0017] 本発明においては、材料内部において連続したマトリックスが確保され、独立閉気孔又は独立閉気管が材料内部に形成されている構造によって連続的な電気伝導経路が確保されていることが重要であり、外部への開口部は少量であれば問題がない。このような構造は、上記の製造方法に限られず、外部に開口した開気孔を持つ多孔質材料の表面を機械加工、化学反応、シール剤塗布などによって開口を閉塞する方法でもよい。また、多孔質材料を薄膜の積層体で構成し、その最上部及び最下部に非多孔質材料の薄膜を積層して外部に開口した積層体の開気孔を閉塞する方法

でもよい。

[0018] 本発明の熱電材料の製造方法で得られる熱電材料の大部分は連続した緻密体であるため電気伝導経路は切断されておらず、さらに微小な閉気孔又は開気管の存在による断面積の減少は無視できるほど小さいため、微小な閉気孔又は開気管のない緻密焼結体と比較して導電率 σ の値はほとんど低下しない一方で、微小な閉気孔又は開気管の分散により熱伝導率 κ を大幅に低減することができ、そのため性能指数 Z が顕著に向上する効果が得られる。

[0019] 多孔質酸化物においては、ゼーベック係数 S がその温度依存性において特徴的な極大ピークを示すことが知られており、これは細孔の影響によると考えられている。本発明においても、多孔質化した材料では同様にゼーベック係数 S の極大ピークが観測され、結果として性能指数 Z はさらに向上する効果が得られる。

[0020] 本発明者らが先に見出したZnO系酸化物熱電材料は、電気的な熱電性能が酸化物中最大であり既存材料に匹敵するが、熱伝導率が非常に高いため、総合性能は実用水準の3割にとどまっていた。本発明は、ZnO系の中で最も優れた電気的性能を示す $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}(\text{Zn-Al})$ を母相として、微小独立閉気孔又は独立閉気管が緻密マトリックス中に分散した閉気孔又は閉気管(ナノボイド)構造の導入によりフォノン熱伝導率の低減を図り、熱電性能の向上を実現した。ZnO系の熱伝導率はフォノンによる寄与が支配的なので、フォノン散乱の選択的増強によって熱伝導率のみを低減し、性能を実用水準まで向上させることが可能となった。

発明の効果

[0021] 本発明の熱電材料は、同じ素子材料を用いて導電率はほとんど変化せず、性能指数 Z を向上させることができるため、従来は採算性の点で使用できなかった分野での熱利用発電が可能となり、エネルギー利用効率の向上や二酸化炭素排出量の抑制に貢献する。さらに、使用時には外部の雰囲気の影響を受けないため、空気中で使用することに何の問題もない。

発明を実施するための最良の形態

[0022] 本発明の熱電材料を製造する代表的な方法は、空孔形成材料として、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の有機ポリマー微粒子やカーボン微粒子など又は直径 $1\mu\text{m}$ 以下の繊維状物

質、例えば、セルロース、ナイロン、ポリエステル、炭素繊維など、気化、溶解、融解などにより焼結体から除去しうるようなVFAを熱電材料の原料粉末に混合して焼結する方法である。

[0023] 例えば、この混合粉末を成型し、これを焼結する際に、VFAが気化する温度よりも低い温度及び／又はVFAが気化しにくい雰囲気中でVFAを気化させずに保持したまま材料の焼結を進行させる。VFAが気化しにくい雰囲気は、酸化性のVFAであれば不活性気体、還元性気体、あるいは酸素分圧を空気より低い値に抑えた酸化性（酸素含有）気体のような制御された酸化性気体によって形成する。

[0024] これにより焼結原料からなる固体部分の緻密化が進行した後に、VFAを気化させることにより、連続した緻密な固体マトリックスの内部に外部との連続部を持たない粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の微細な独立閉気孔又は独立閉気管が多数分散した構造を有する多孔質熱電材料を製造することが可能となる。固体部分の緻密化が進行した後は、十分な高温、あるいは雰囲気の変更などにより十分に気化を進行させることができる。また、途中で温度や雰囲気を不連続に変更しなくても、例えば、窒素ガス雰囲気中で連続的に昇温することによっても上記と同じ効果が得られる。

[0025] このような焼結法を採用せずに、有機ポリマーやカーボンの微粒子や繊維状物質を原料粉末に混合して単純に焼結しただけでは、焼結が進行する前に微粒子や繊維状物質が気化するため、微粒子や繊維状物質が大きい、あるいは微粒子や繊維状物質の量が多い場合は開気孔や開気管が多数生成し、導電率が極端に低下して、性能は劣悪になる。

[0026] 本発明の熱電材料の製造方法において、対象とする熱電材料は、酸化物系に限られず、不活性雰囲気や還元雰囲気中で焼結可能な材料であれば合金系でもよい。VFAの粒径又は直径が $1\mu\text{m}$ より大きいと緻密マトリックスの連続性を確保するのが難しくなる。また、VFAとしての入手の容易性、原料への混合の容易性などによりVFAの下限の大きさは制約される。焼結体中に小さな孔が沢山あいている方がより有効であるが、VFAは高温酸化雰囲気中で気化、例えば 200°C 以上の酸化性雰囲気中で酸素と反応することによってガス化し焼結体外へ拡散して消散してVFAにより排除されていた体積部分が相互に連結しない多数の微小な閉気孔や開気管が形成される

。したがって、VFAとしては、有機ポリマーやカーボンの微粒子や繊維状物質に限られず、高温酸化雰囲気で消失するものであれば他の物質でもよい。

[0027] これらのVFAは原料との混合物に占める容積割合で1〜50%、好ましくは5〜20%とする。VFAが1容量%より少ない場合は、得られる閉気孔や開気管が少ないため、空隙部分の体積率が小さく、全体が緻密な焼結体とほぼ同一化してしまい、VFA添加の効果がなくなる。

[0028] 本発明の熱電材料の製造方法において、焼結体は連続した緻密マトリックスとすることによって閉気孔又は開気管率は15%以下、より好ましくは10%以下となる。閉気孔又は開気管率は1%程度から効果が見られる90%程度まで可能であるが、それを超えると導電率が1桁以上下がってしまうので好ましくない。閉気孔又は開気管の大きさはVFAの大きさとほぼ対応する。空孔内に発生するガスは高温における焼結・緻密化の過程で固体部分を拡散して焼結体内部から消散する。焼結完了後は室温に温度が下がるので閉気孔又は開気管内は真空に近い状態が保持されているものと推測される。

[0029] 例えば、ZnO系酸化物熱電材料の焼結時に空孔形成材料(VFA)として例えば、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)粒子を加え不活性雰囲気下で焼結を行うことにより、Zn-Alの焼結がある程度進行してからVFAが気化消散されるため、連続した緻密マトリックスが形成され高い導電率を保つことができる。VFA添加試料は900K付近でSeebeck係数が負の極大を示し、それにより電気的性能が向上する。平均径145nmの閉気孔(ナノボイド)の分散によって熱伝導率を最大35%低減でき、ナノボイド構造の導入によって熱電性能を向上できる。

[0030] 上記の空孔形成材料を用いる製造方法に代わる製造方法として、熱電材料を作成する際に、従来の方法と同様に外部に開口した閉気孔を持つ多孔質材料を製造し、その表面の開口を機械加工、化学反応、シール剤塗布などによって閉塞する方法を採用することができる。

[0031] また、熱電材料を作成する際に、外部に開口した閉気孔を持つ多孔質材料を製造し、その表面の開口を機械加工、化学反応、シール剤塗布などによって閉塞する方法を採用することができる。

- [0032] さらに、焼結体からなる熱電材料を作成する際に、原料粉末として、外部に開口部をもつ多孔質材料の粉体の表面に機械加工、蒸着、化学反応、シール剤塗布などによる方法によって非多孔質のコーティングを施し、次いで、焼結する方法を採用することができる。これらの製造方法によれば、特に空孔形成材料を混合する必要はなく、焼結温度及び／又は焼結雰囲気との制約も受けることがない。

実施例 1

- [0033] 閉気孔を導入するための空孔形成材料(void forming agent, VFA)として、平均粒径が150nm,430nm,1800nmのポリメタクリル酸メチル(PMMA)粒子を酸化物粉末(ZnOと γ -アルミナのZn:Al=98:2の混合物)に対し1,5,10,15wt%添加した。これらの試料をN₂雰囲気下1400°Cで10h焼結した。

- [0034] 比較例1

雰囲気は大気中とした以外、実施例1と同じ条件で焼結した。

- [0035] 実施例1及び比較例1で得られた焼結体について以下の測定を行った。導電率 σ は直流四端子法で、Seebeck係数Sは大気中で定常法によって測定した。破断面と研磨面のSEM観察を行い、焼結体の焼結密度はアルキメデス法で測定した。熱伝導率はレーザーフラッシュ法で測定した。

- [0036] 図2に、平均粒径が150nmのVFAを10wt%添加した場合に実施例1及び比較例1で得られたZn_{0.98}Al_{0.02}Oの導電率 σ の温度依存性を示す。両者の値はほぼ等しく、高温域ではN₂下で焼結したZn-Alの方が少し高い。図3に示すように、Seebeck係数Sは負であり、N₂下で焼結した試料は900K付近に負の極大を示す。図4に、出力因子S² σ を示す。図2、図3の結果を反映して、N₂下で焼結した試料の方が大気中で焼結したものより大きな最大値を示している。

- [0037] 図5に、母相であるZn-AlとVFAを添加しN₂下で焼結を行った試料の熱伝導率 κ を示す。VFAを添加した試料の熱伝導率 κ は全温度域において低下し、室温で35%、760°Cの高温でも30%低減している。図6に、熱電性能指数を示す。VFAを添加しても、大気中で焼結を行った試料はほぼ完全に緻密化するが、N₂下で焼結を行った試料は図7に示す研磨面のSEM写真に見られるように、緻密なZnOマトリックス中に70〜220nm(平均径145nm)の微細な閉気孔(ナノボイド)が分散していることが確認され

た。

産業上の利用可能性

- [0038] 従来の熱電材料は性能指数 Z の値が十分ではないため、限定された分野における熱利用発電や電子冷却などに用いられてきた。特に、安価で安全な酸化物熱電材料を使用することが切望されていながら、酸化物材料の性能が低いために実現してこなかった、自動車などの移動体熱源や廃棄物処理施設、各種産業分野において、本発明の多孔質酸化物熱電材料を用いた排熱回収発電が実現可能となる。

図面の簡単な説明

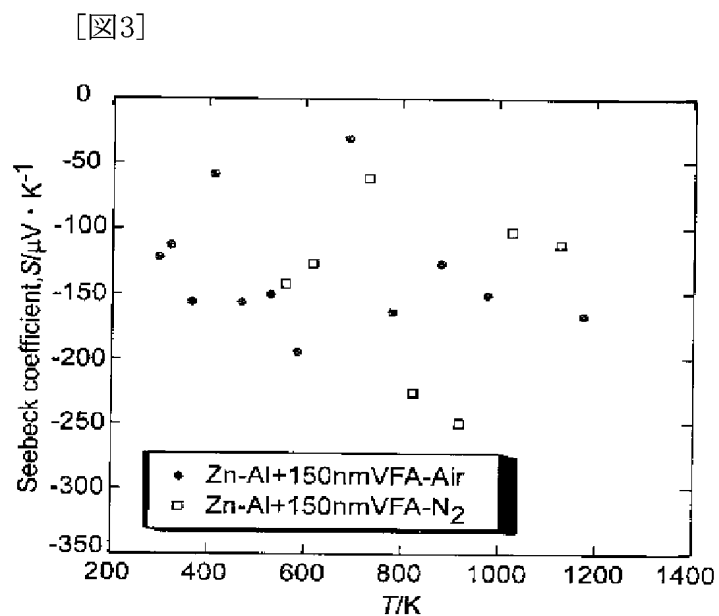
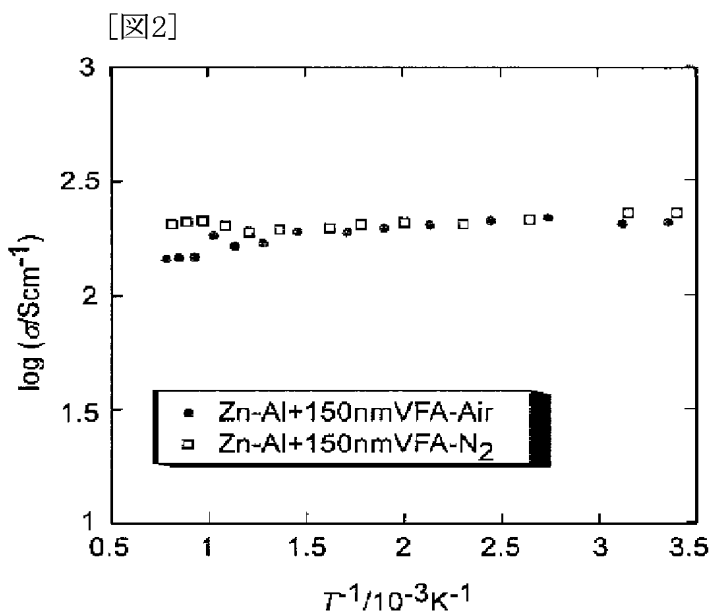
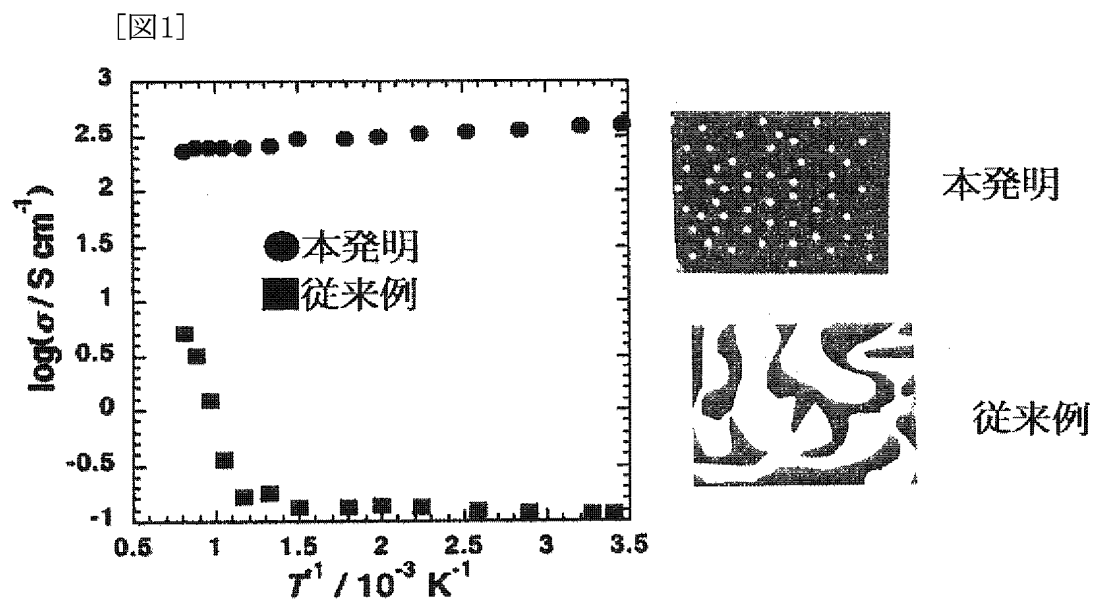
- [0039] [図1]本発明の熱電変換材料と従来の多孔性熱電材料の導電率 σ の温度依存性の相違の例と、構造の相違を示すグラフ及び模式図である。
- [図2]実施例1及び比較例1で製造された $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$ の導電率 σ の温度依存性を示すグラフである。
- [図3]実施例1及び比較例1で製造された $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$ のSeebeck係数の温度依存性を示すグラフである。
- [図4]実施例1及び比較例1で製造された $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$ の出力因子 $S^2\sigma$ の温度依存性を示すグラフである。
- [図5]実施例1及び比較例1で製造された $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$ の熱伝導率 κ の温度依存性を示すグラフである。
- [図6]実施例1及び比較例1で製造された $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$ の熱電性能指数の温度依存性を示すグラフである。
- [図7]実施例1で製造された $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$ の研磨面を示す図面代用SEM写真である。

請求の範囲

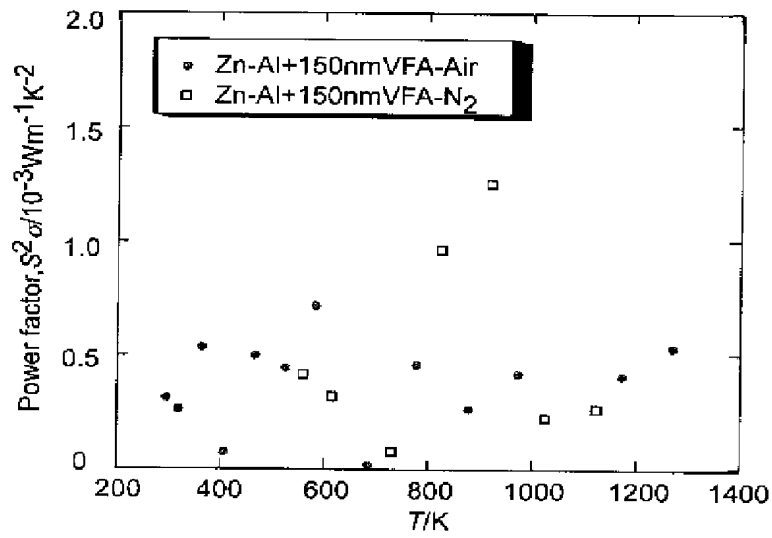
- [1] 多孔質材料で構成した熱電変換材料において、空孔を独立閉気孔又は独立閉気管として材料内部に形成することによって連続的な電気伝導経路を設けたことを特徴とする熱電変換材料。
- [2] 独立閉気孔の平均孔径が $1\ \mu\text{m}$ 以下、又は独立閉気管の平均直径が $1\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の熱電変換材料。
- [3] 最近接空孔間距離が $5\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の熱電変換材料。
- [4] 空孔数密度が $1 \times 10^{10}/\text{cm}^3$ 以上であることを特徴とする請求項1記載の熱電変換材料。
- [5] 焼結体からなる熱電材料を作成するに当たり、原料粉末に空孔形成材料として粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の微粒子又は直径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の繊維状物質を混合し、これを焼結する際に、雰囲気気を不活性気体、還元性気体、あるいは制御された酸化性気体とすることで、原料粉末の焼結により形成される固体部分の緻密化が進行した後に、空孔形成材料を除去することにより、連続した緻密なマトリックス中に空孔形成材料により排除されていた体積部分が相互に連結しない独立閉気孔又は独立閉気管を形成することを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の熱電変換材料を製造する方法。
- [6] 焼結体からなる熱電材料を作成するに当たり、原料粉末に空孔形成材料として粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の微粒子又は直径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の繊維状物質を混合し、これを焼結する際に、空孔形成材料が気化、溶解、融解する温度よりも低い温度で焼結して、原料粉末の焼結により形成される固体部分の緻密化が進行した後に、空孔形成材料を除去することにより、連続した緻密なマトリックス中に空孔形成材料により排除されていた体積部分が相互に連結しない独立閉気孔又は独立閉気管を形成することを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の熱電変換材料を製造する方法。
- [7] 空孔形成材料を気化、溶解、融解により除去することを特徴とする請求項5又は6記載の熱電変換材料を製造する方法。
- [8] 固体部分の緻密化が進行した後に、空孔形成材料が気化する温度よりも高い温度

で焼結して、空孔形成材料を気化させることにより除去することを特徴とする請求項5又は6記載の熱電変換材料を製造する方法。

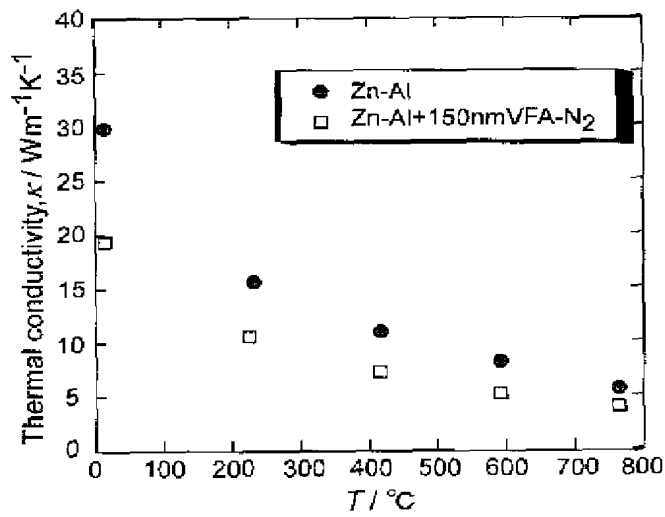
- [9] 熱電材料を作成する際に、外部に開口した開気孔を持つ多孔質材料を製造し、その表面の開口を機械加工、化学反応、シール剤塗布などによって閉塞することを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の熱電変換材料を製造する方法。
- [10] 熱電材料を作成する際に、外部に開口した開気孔を持つ多孔質材料の薄膜を積層して積層体を製造し、その最上部及び最下部の表面の開口を非多孔質材料の薄膜を積層することによって閉塞することを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の熱電変換材料を製造する方法。
- [11] 焼結体からなる熱電材料を作成する際に、原料粉末として、外部に開口部をもつ多孔質材料の粉体の表面に機械加工、蒸着、化学反応、シール剤塗布などによる方法によって非多孔質のコーティングを施し、次いで、焼結することを特徴とする請求項1〜4のいずれかに記載の多孔質熱電材料を製造する方法。



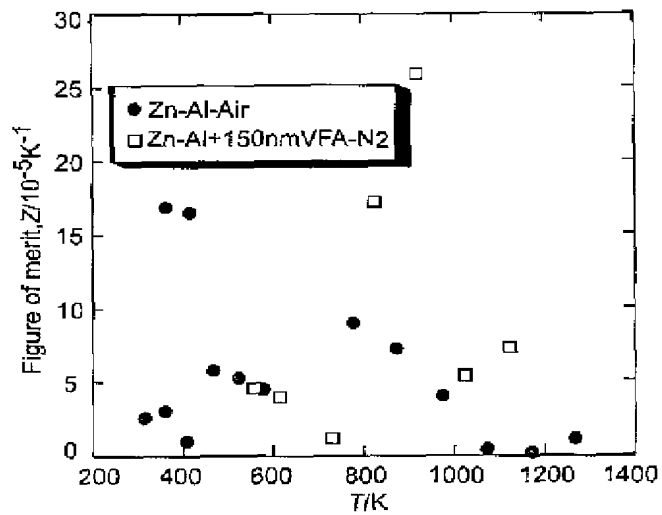
[図4]



[図5]



[図6]



[図7]

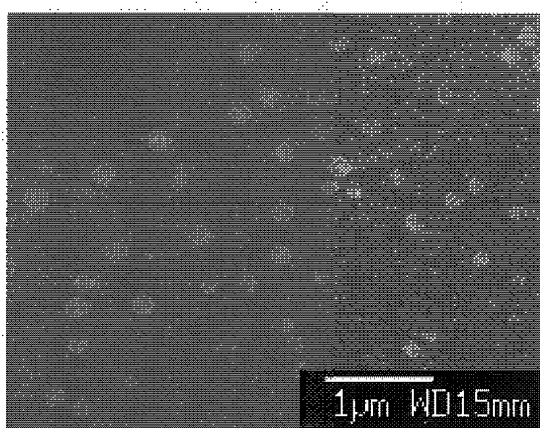


Fig.1 SEM image of Zn-Al+150nmVFA (10wt%) sintered under inert atmosphere.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005088

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L35/34, C04B38/06, H01L35/22//B22F3/11, 5/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L35/34, C04B38/06, H01L35/22//B22F3/11, 5/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 07-231121 A (Tokyotekko Co., Ltd.), 29 August, 1995 (29.08.95), Claim 1 (Family: none)	1
X	JP 11-298052 A (Toshiba Corp.), 29 October, 1999 (29.10.99), Page 5, left column, lines 40 to 41 (Family: none)	1
X	JP 11-317548 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 16 November, 1999 (16.11.99), Page 3, left column, line 13 (Family: none)	1



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 June, 2005 (10.06.05)

Date of mailing of the international search report

28 June, 2005 (28.06.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005088

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 04-199859 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 21 July, 1992 (21.07.92), Claim 1 & US 5168339 A & EP 455051 A2 & EP 834930 A2	1
X	JP 04-199860 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 21 July, 1992 (21.07.92), Claim 1 & US 5168339 A & EP 455051 A2 & EP 834930 A2	1
A	JP 02-069367 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 08 March, 1990 (08.03.90), Claim 1; page 3, upper right column, lines 9 to 11 (Family: none)	1
A	JP 57-089212 A (Hiroataka YAMAMOTO), 03 June, 1982 (03.06.82), Claim 1; Figs. 1, 2 (Family: none)	1
A	JP 01-093467 A (Toshiba Tungaloy Co., Ltd.), 12 April, 1989 (12.04.89), Page 3, upper right column, lines 8 to 9 (Family: none)	1
A	JP 2001-144336 A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 25 May, 2001 (25.05.01), Full text (Family: none)	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005088

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1.

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005088

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

The requirement of unity of invention on international applications (PCT Rule 13.1) is satisfied, as prescribed in PCT Rule 13.2, only when among the claimed group of inventions, there is a technical relationship involving one or more of the same or corresponding special technical features (technical feature signifying contribution made over the prior art by each invention as a whole).

In this application, the technical feature common to the invention of claim 1, invention of claim 2, invention of claim 3, invention of claim 4, invention of claims 5-8, invention of claim 9, invention of claim 10 and invention of claim 11 is "thermoelectric conversion material comprising a porous material, characterized in that continuous electrical conduction paths are provided through formation of voids as independent closed pores or independent closed air tubes in the interior of the material".

On the other hand, it appears that for example, the reference (1): JP 07-231121 A (Tokyotekko Co., Ltd.) 29 August, 1995 (29.08.95), claim 1, reference (2): JP 11-298052 A (Toshiba Corp.) 29 October, 1999 (29.10.99), page 5 left column lines 40-41, reference (3): JP 11-317548 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology) 16 November, 1999 (16.11.99), page 3 left column line 13, reference (4): JP 04-199859 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.) 21 July, 1992 (21.07.92), claim 1 and reference (5): JP 04-199860 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.) 21 July, 1992 (21.07.92), claim 1 describe "thermoelectric conversion material comprising a porous material, characterized in that continuous electrical conduction paths are provided through formation of voids as independent closed pores or independent closed air tubes in the interior of the material".

Consequently, it appears that the "thermoelectric conversion material comprising a porous material, characterized in that continuous electrical conduction paths are provided through formation of voids as independent closed pores or independent closed air tubes in the interior of the material" was an already publicly known technical feature at the time of filing of this international application. Therefore, this matter cannot be stated as being a technology contributory over the prior art and cannot be recognized as being a special technical feature stipulated in the above Rule.

Further, it does not appear that among these inventions, there exist any other same or corresponding special technical features.

For the above reason, with respect to this application, it cannot be stated that among these inventions, there exist the same or corresponding special technical features. Therefore, the inventions claimed in this international application do not satisfy the requirement of unity of invention prescribed in PCT Rule 13.1.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01L35/34, C04B38/06, H01L35/22 // B22F3/11, 5/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01L35/34, C04B38/06, H01L35/22 // B22F3/11, 5/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 07-231121 A (東京鐵鋼株式会社) 1995.08.29, 請求項1 (ファミリーなし)	1
X	JP 11-298052 A (株式会社東芝) 1999.10.29, 第5頁左欄第40-41行 (ファミリーなし)	1
X	JP 11-317548 A (工業技術院長) 1999.11.16, 第3頁左欄第13行 (ファミリーなし)	1

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.06.2005

国際調査報告の発送日

28.6.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加藤 浩一

電話番号 03-3581-1101 内線 3462

4M

8617

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 04-199859 A (松下電器産業株式会社) 1992.07.21, 請求項1 & US 5168339 A & EP 455051 A2 & EP 834930 A2	1
X	JP 04-199860 A (松下電器産業株式会社) 1992.07.21, 請求項1 & US 5168339 A & EP 455051 A2 & EP 834930 A2	1
A	JP 02-069367 A (昭和電工株式会社) 1990.03.08, 請求項1、第3頁右上欄第9-11行 (ファミリーなし)	1
A	JP 57-089212 A (山本 博孝) 1982.06.03, 特許請求の範囲第1項、第1図、第2図 (ファミリーなし)	1
A	JP 01-093467 A (東芝タンガロイ株式会社) 1989.04.12, 第3頁右上欄第8-9行 (ファミリーなし)	1
A	JP 2001-144336 A (住友特殊金属株式会社) 2001.05.25, 全文 (ファミリーなし)	1

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲 1

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

第 III 欄の続き。

国際出願における発明の単一性の要件（特許協力条約に基づく規則 13.1）は、特許協力条約に基づく規則 13.2 に規定されるように、請求の範囲に記載された一群の発明の間に一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴（各発明が全体として先行技術に対して行う貢献を明示する技術的特徴）を含む技術的な関係にあるときに限り満たされる。

本件において、請求の範囲 1 に係る発明と、請求の範囲 2 に係る発明と、請求の範囲 3 に係る発明と、請求の範囲 4 に係る発明と、請求の範囲 5－8 に係る発明と、請求の範囲 9 に係る発明と、請求の範囲 10 に係る発明と、請求の範囲 11 に係る発明との間で共通する技術的特徴は、「多孔質材料で構成した熱電変換材料において、空孔を独立閉気孔又は独立閉気管として材料内部に形成することによって連続的な電気伝導経路を設けたことを特徴とする熱電変換材料」である。

一方、文献 1：JP 07-231121 A（東京鐵鋼株式会社）1995.08.29，請求項 1、文献 2：JP 11-298052 A（株式会社東芝）1999.10.29，第 5 頁左欄第 40－41 行、文献 3：JP 11-317548 A（工業技術院長）1999.11.16，第 3 頁左欄第 13 行、文献 4：JP 04-199859 A（松下電器産業株式会社）1992.07.21，請求項 1、文献 5：JP 04-199860 A（松下電器産業株式会社）1992.07.21，請求項 1 等には、「多孔質材料で構成した熱電変換材料において、空孔を独立閉気孔又は独立閉気管として材料内部に形成することによって連続的な電気伝導経路を設けたことを特徴とする熱電変換材料」が記載されていると認められる。

したがって、前記「多孔質材料で構成した熱電変換材料において、空孔を独立閉気孔又は独立閉気管として材料内部に形成することによって連続的な電気伝導経路を設けたことを特徴とする熱電変換材料」は本件国際出願の出願時において、既に公知の技術的特徴であったと認められるから、従来技術に対し貢献する技術といえず、上記規則に規定される特別な技術的特徴とは認められない。

また、上記各発明の間に、他に同一又は対応する特別な技術的特徴が存在するとも認められない。

以上の理由から、本件出願は上記各発明の間に同一又は対応する特別な技術的特徴が存在するということとはできず、本件国際出願の請求の範囲に係る各発明は、特許協力条約に基づく規則 13.1 に規定する発明の単一性の要件を満たすものではない。